

⑫ 公開特許公報(A)

平3-241089

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)10月28日

D 21 H 17/37
19/367003-4L D 21 H 3/38 1 0 1
7003-4L 1/22 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑥ 発明の名称 塗被紙の製造方法

② 特 願 平2-34555

② 出 願 平2(1990)2月14日

⑦ 発 明 者 安 田 普 道 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑦ 発 明 者 府 藤 興 治 徳島県阿南市豊益町吉田1番地 神崎製紙株式会社富岡工場内

⑦ 発 明 者 西 尾 精 二 徳島県阿南市豊益町吉田1番地 神崎製紙株式会社富岡工場内

⑦ 出 願 人 神崎製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目9番8号

⑦ 代 理 人 弁理士 蓮 見 勝

明 細 書

1. 発明の名称 塗被紙の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) パルプ繊維を配合、調成した紙料を抄紙後表面サイジングを施して得られる原紙上に、塗被組成物を塗布してなる塗被紙の製造方法において、表面サイジングされる前の原紙の動的濡れ値を $-0.40 \sim 0.20$ gに調整し、且つ該原紙上に、ポリカルボン酸及び/又はその誘導体をモノマー成分として含む合成サイズ剤を主成分とする表面処理液で表面サイジングすることを特徴とする塗被紙の製造方法。
- (2) 合成サイズ剤が、無水マレイン酸、マレイン酸又はそれらの部分エステルのうち少なくとも1種と、オレフィンモノマー成分として含む水溶性重合体である請求項(1)記載の塗被紙の製造方法。
- (3) オレフィンが、炭素数10~18の α -オレフィン及び/又はジイソブチレンモノマー成分として含む水溶性重合体である請求項(2)記

載の塗被紙の製造方法。

- (4) 原紙が、中性抄紙によって製造されている請求項(1)記載の塗被紙の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、塗被紙の製造方法に関し、特にサイズ効果が優れ、均質な塗被層形成が成されることにより、表面強度、平滑性に優れ、且つ白色度や印刷用紙としての光沢度、或いは情報用紙の記録感度や画質等の品質特性に極めて優れた効果を与える塗被紙の製造方法に関する。

「従来の技術」

一般に塗被紙と呼ばれるものは、原紙表面に顔料及び接着剤を主成分とする塗被組成物を塗被して製造されるが、その製造方法或いは用途により、キャストコート紙、アート紙、コート紙、微塗工紙等の印刷紙用塗被紙や感熱記録紙、感圧記録紙、磁気記録紙、静電記録紙、インクジェット用紙、感光紙、昇華転写受像紙、粘着紙、印画紙、ラミネート又は蒸着等の加工紙等

の特殊加工紙用塗被紙等に分類され、その殆どがパンフレット、カレンダー、週刊紙、書籍、包装用紙や各種情報用紙等として利用されている。

特に、近年パンフレット、カレンダー、週刊誌、書籍、包装用紙等の印刷物の急増に伴い、印刷用塗被紙の需要が著しく伸びているが、その一方で、印刷物のビジュアル化、カラー化、高級化、及び軽量化や留物化が進み、或いは、印刷技術の進歩と共に高速印刷が行われるようになり、印刷用塗被紙の光沢度、白色度、平滑性の向上は勿論のこと、高級感を伴う剛度（紙腰）や表面強度が強くて印刷作業適性の優れた印刷用塗被紙に対する要望が高まっている。

一方、近年情報用紙においても、著しい情報量の増加に伴い、記録機器の高速化、或いは、情報用紙のカラー化や用途の多様化等が進む中で、白色度、平滑性に優れ、且つ記録感度や画質が鮮明で、しかも表面強度等の優れた情報用紙に対する要望が高まっている。

ところで、例えば印刷用塗被紙の塗被組成物用

顔料として一般に用いられているカオリン、デラミカオリン、焼成カオリン、水酸化アルミニウム、サチンホワイト、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、二酸化チタン、タルクや各種プラスチック顔料等の顔料は、いずれも微粒子顔料であるために比表面積が大きく、従って、表面強度の低下をもたらすという難点を有している。

そこで、表面強度を向上させるために、一般的には、塗被組成物中の接着剤をより多く配合する方法が取られるが、その一方で、オフセット印刷時の吸水性が低下し、或いはインキ着肉不良を招き高品位な印刷ができないうえに白紙光沢や平滑性を低下させるという難点を抱えている。

一方、平滑性を向上させる手段として、例えば原紙の平滑性を向上させるために、タルク、カオリン、クレー、デラミカオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン等の各種填料を高率配合する方法、微粒子填料を選択して配合する方法、内添サイズ剤の高率配合をして原紙のサイズ性を高め、塗被

液（塗被組成物の水分散物）の浸透を抑制する方法、パルプ繊維の叩解を進める方法、プレスやキャレンダー等で原紙を潰して高緊度にする方法等の手段が採られている。

周知のように、原紙のサイズ性、平滑性や表面強度等を向上させる目的で原紙上に、サイズプレス、ゲートロール、ビルブレード、スプレー等の手段で、例えば澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド等の水溶性ポリマー、或いは、必要に応じて、アルキルケテンダイマー系、スチレン-アクリル系、石油樹脂系等の各種合成サイズ剤等が適宜用いられ、表面サイジングする方法が行われている。しかしながら、一般に紙の強度の向上対策と平滑性の向上対策とは相反する関係にあり、これらの従来の方法では、何れも、前述の如き要望に対して十分に応えるだけの平滑性が得られるとはいえず、また、一方で、表面強度を低下させたり、或いは光沢度や白色度を低下させるという欠点を有している。

即ち、表面強度、平滑性共に優れ、しかも、光沢度、白色度等の品質特性の優れた塗被紙を得る方法については未だに解決されていない。

「発明が解決しようとする課題」

上記の如き実情から、本発明者等は、特に表面強度、平滑性に優れ、しかも、光沢度、白色度等にも優れた塗被紙を得る方法について鋭意研究を重ねた結果、パルプ繊維を配合、調成後抄紙して得る原紙の動的濡れ値を特定し、且つその原紙上に特定の合成サイズ剤で表面サイジングを施したサイズ処理原紙上に、塗被組成物を塗布して仕上げた塗被紙は、各製品分野に亘り公知の技術からは到底予想できない極めて優れた品質特性を有することを見出し、遂に本発明を完成するに至った。「課題を解決する為の手段」

本発明は、パルプ繊維を配合、調成した紙料を抄紙後、表面サイジングを施して得られる原紙上に、塗被組成物を塗布してなる塗被紙の製造方法において、表面サイジングされる前の原紙の動的濡れ値を $-0.40 \sim 0.20$ gに調整し、且つ該原紙上

に、ポリカルボン酸及び／又はその誘導体をモノマー成分として含む合成サイズ剤を主成分とする表面処理液で表面サイジングすることを特徴とする塗被紙の製造方法である。

「作用」

一般に、塗被紙の基材となる原紙は、製品目的や用途に応じて LKP、NKP、機械パルプ、故紙等のパルプ繊維が適宜配合されたパルプスラリーに、更に、各種填料、内添サイズ剤、歩留向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤、染料、その他の各種抄紙用内添助剤が必要に応じて添加されて、長網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機、丸網抄紙機やヤンキー抄紙機等によって紙シートが形成される。

而して、本発明の方法は、パルプ繊維を配合し抄紙して得た原紙上に、塗被組成物を塗布してなる塗被紙の製造方法に関するものであるが、特に、表面強度、平滑性に優れ、しかも、白色度や印刷用紙としての光沢度、或いは情報用紙の記録感度や画質等の品質特性の優れた塗被紙を得るために鋭意研究した結果、前述の如きパルプ繊維を配合、

調成し、抄紙して得る表面サイジングする前の原紙（以下、原々紙と呼称する）の動的濡れ値を特定し、且つその原々紙の表面に特定の合成サイズ剤を主成分とする表面処理液（以下、単に表面処理液と呼称する）を塗布し、表面サイジングを施すことによって得られる原紙からなる塗被紙は、これらの2つの特定条件による相乗効果によって、本発明で所望とする極めて優れた効果が得られるものである。

即ち、本発明は、原々紙の動的濡れ値が $-0.40 \sim -0.20$ g、より好ましくは $-0.35 \sim -0.15$ gの範囲に調整されてなる原々紙の表面に、ポリカルボン酸及び／又はその誘導体をモノマー成分として含む合成サイズ剤で表面サイジングを施すことによって得られた原紙上に、塗被組成物を塗被することを特徴とする塗被紙の製造方法である。

ところで、本発明で用いられる特定の合成サイズ剤は、例えばアルキルケテンダイマー系、ステレンーアクリル系、石油樹脂系等の従来から使用されている合成サイズ剤と比較して、耐水性、耐

薬品性等のサイズ発現効果が顕著であることを初めて確認し、本発明を完成するに至ったものである。

このような合成サイズ剤を構成するモノマー成分としては、ポリカルボン酸及び／又はその誘導体であるが、特に無水マレイン酸、マレイン酸、及びそれらの部分エステル化物〔A〕の少なくとも1種とオレフィンを含ましめて共重合して得る水溶性共重合体が好ましく用いられる。さらに、炭素数が10～18である α -オレフィン〔B〕の少なくとも1種及び／又はジイソブチレン〔C〕を含ましめて共重合して得られる水溶性共重合体は、より好ましく用いられるものである。

炭素数が10～18である α -オレフィン〔B〕の具体例としては、例えば1-ドデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン等が挙げられるが、炭素数が10～18である α -オレフィンの混合物であってもよく、とりわけ炭素数10と12、炭素数12と14、炭素数16と18の混合物等が好ましく用いられる。

また、必要に応じて、さらにアクリル酸やメタクリル酸のエステル化物〔D〕を共重合して、得られる合成サイズ剤の他の性能を変化させることも可能である。なお、水溶性共重合体を構成するモノマー成分の好ましい配合比は、〔A〕：〔B〕：〔C〕：〔D〕 $=30 \sim 55 : 10 \sim 50 : 5 \sim 45 : 0 \sim 15$ モル％である。

なお、本発明で用いられる特定の合成サイズ剤は、既述の如く、耐水性、耐薬品性に優れているが、一方起泡性に富む性質があるため、その使用に際しては操業性を阻害する要因ともなることから表面サイズ剤として用いる場合には消泡剤との併用使用が望ましい。而して、本発明で用いられる合成サイズ剤は、例えばサイズ性の要求されるキャストコート紙、アート紙、コート紙、微塗工紙等の印刷紙用塗被紙は勿論のこと、感熱記録紙、感圧記録紙、磁気記録紙、静電記録紙、インクジェット用紙、粘着紙、感光紙、昇華転写受像紙、印画紙、ラミネート又は蒸着等の加工紙等の特殊加工紙用塗被紙等にも有効に作用するため、あら

ゆる塗被紙の製造において用いることができるものである。

本発明の特定の合成サイズ剤を主成分として含む表面処理液の調製方法については特に限定するものではなく、本発明の合成サイズ剤を単独で、或いは各種の表面処理剤、例えば玉蜀黍、馬鈴薯、タピオカ、小麦等の原料から得られる各種澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド等及びこれらの誘導体又は変成物を含む水溶性ポリマーと併用して行うことも可能である。なお、必要に応じて、アルキルケテンダイマー系、スチレン-アクリル系、石油樹脂系等の各種合成サイズ剤や後述の各種顔料、金属塩、染料、消泡剤、界面活性剤、防腐剤、その他の表面処理剤を適宜組み合わせ使用することもできる。

このように、本発明は特定の合成サイズ剤を用いて表面サイジングすることの重要性を見出したものであるが、試験の過程で表面強度や平滑性の顕著な改良効果が発現されたり、されなかったり

して改良効果の不安定なケースが見られた。

その為に、その要因について、更に鋭意検討を重ねた結果、原々紙の濡れ性を調整し、特定の動的濡れ値（濡れ性を示す1つの指標）を有する原々紙の表面に、上述の如き特定の合成サイズ剤を塗被して表面サイジングすると、これらの組合せによる相乗効果により、均質な塗被層が形成され、表面強度や平滑性の向上が極めて顕著で、しかも、光沢度、白色度等の品質特性の優れた塗被紙が得られることを見出したのである。

原々紙の濡れ性を知る方法として、一般的にはステキヒトサイズ度やコップ吸水度等が挙げられる。しかし、これらの方法では、原々紙が抄紙、乾燥されてからサイズプレス等で表面サイジングされるまでの短時間における相関性を見出すことはできなかった。そこで、本発明者達は、上記の如き目的に合う原々紙の濡れ性を知る方法について鋭意検討を重ねた結果、動的濡れ性試験器(WET-3000/レスカ製)を採用する方法を見出したのである。

即ち、本発明の方法における原々紙は、上記動的濡れ性試験器を用いて測定して得た動的濡れ値を特定し、調整して得るものである。

ここで、原々紙の動的濡れ値とは水に対する時間的な付着力の大きさの変化を濡れの尺度として表すもので、具体的には、 3×5 cmの試験片を16 mm/秒の速さで水中12 mmの深さに10秒間浸漬したときの時間的濡れの大きさ（付着力）を測定するものである。濡れの大きさ（以下、動的濡れ値と呼称する）はその値が小さい程、濡れ難く、値が大きくなる程、濡れ易いことを示すものである。

この濡れ値について、さらに検討を加えた結果、本発明で用いられる原々紙としては、この試験器で測定される時間的な濡れ値として水浸漬2秒後の濡れ値が、本発明の方法で特定される合成サイズ剤との組合せで、塗被紙の表面強度、平滑性は勿論のこと、光沢度、白色度等の品質特性に対して極めて大きな影響を与えることが判った。

既述したように、本発明で使用できる原々紙は、その動的濡れ値が $-0.40 \sim 0.20$ g、より好ましく

は $-0.35 \sim 0.15$ gの範囲で調節されるものである。因みに、 0.20 gを越えると原々紙の濡れが大きくなり過ぎ、原紙層への水（水性物）の浸透が速くなる。つまり、表面処理液を原々紙に塗被した場合、原紙層と接着剤としての作用もする表面処理剤（表面処理液の固形成分）との接着強度は増加するものの、原紙表面に留まる表面処理剤の量が減少するために、表面処理剤による原紙表面の被覆が十分に行われなくなり、原紙の平滑性や剛度が低下する。他方、 -0.40 g未満になると、原々紙の濡れが不足し、表面処理液と原紙層との馴染みが低下する。即ち、表面処理液を原々紙に塗被した場合、原紙の平滑性や剛度は向上するものの、表面処理液の原紙層への浸透が不十分となるために、原紙と表面処理液の塗被層との接着強度が低下するといった難点が生じる。

本発明において、表面サイジングの方法は、特に限定するものではなく、例えばサイズプレス、ゲートロール、ビルブレード、ショートドウェルコーター、スプレー等の手段を適宜選択して行う

ことができる。なお、合成サイズ剤の塗被量は原紙の両面に $0.005 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.015 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ 程度が望ましく、各製品の品質仕様に依りて適宜調節されるが、一般に 0.005 g/m^2 未満の場合には、本発明の所望の効果が不十分となり、 3 g/m^2 を越えると、その効果が飽和状態となり、経済的にも不利である。

本発明は、かくの如く2つの特定条件の組み合わせによって調製された原紙上に、更に塗被組成物を塗布するものであるが、その原紙の動的濡れ値は $-0.45 \sim -0.20 \text{ g}$ の範囲に調整されていることが好ましい。このような範囲に調整することによって、塗被液の原紙層への浸透ムラもなく、程よく浸透し、或いは塗被組成物による原紙面に均質な塗被層が形成されるために、表面強度、平滑性が優れ、しかも、光沢度、白色度等の品質特性の優れた塗被紙を得ることができるのである。

なお、原紙の動的濡れ値を調整する方法としては、例えばロジン系、石油樹脂系、アルキルケテ

ウム、二酸化チタン、珪酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ホワイトカーボン、アルミノ珪酸塩、シリカ、ベントナイト等の鉱物質填料やポリスチレン樹脂微粒子、尿素ホルマリン樹脂微粒子、微小中空粒子等の有機合成填料（プラスチックピグメント）の中から一種又は二種以上を適宜選択して使用でき、更に、故紙やブローク等に含まれる填料も有効に使用できる。

勿論、パルプ繊維中にはこれらの他に、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、従来から使用されている各種のアニオン性、カチオン性、ノニオン性又は両性の歩留向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤、内添サイズ剤等の抄紙用内添剤が必要に応じて適宜添加される。例えば前述の各種内添サイズ剤、硫酸バンド、塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、塩基性塩化アルミニウム、塩基性ポリ水酸化アルミニウム等の塩基性アルミニウム化合物や水に易分散性のアルミナゾル等の水溶性アルミニウム化合物、或いは各種澱粉類、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリアミ

ンダイマー系、アルケニル無水コハク酸系及び高級脂肪酸系等の各種内添サイズ剤をパルプ繊維中に適宜添加する方法等があるが、更には、パルプ組成、叩解条件、填料や紙力剤等の種類と添加量、pH条件、乾燥条件等の個々の抄紙機条件を適宜選択して行うこともできる。

ところで、本発明の塗被紙の基材となる原紙には、必要に応じて填料を含有せしめることもできる。その填料の中において、とりわけ平均粒子径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ の填料を主成分とする填料を含む原紙においては、特に表面強度や剛度の改善効果が顕著で、且つ平滑性や不透明度等の優れた塗被紙が得られるため、上記の特定範囲の平均粒子径をもつ填料は、本発明において好ましく使用することができる。

填料の種類は特に限定するものではなく、当業界で一般公知公用の内添用填料が使用できる。例えば、タルク、カオリン、クレー、焼成カオリン、デラミカオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニ

ウム、ポリアミド・ポリアミン、ポリエチレンオキサイド、植物ガム、尿素ホルマリン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、ポリビニルアルコール、ラテックス、ポリアミド樹脂、親水性架橋ポリマー粒子分散物等及びこれらの誘導体又は変性物やコロイドシリカ、ベントナイト等の化合物が挙げられる。また、染料、pH調整剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤、消泡剤等を必要に応じて適宜添加することもできる。

一方、パルプ繊維としては、その製法や種類等について特に限定するものではなく、例えば、KP、SP、AP法等によって得られる針葉樹パルプや広葉樹パルプ等の化学パルプは勿論のこと、SCPの他にBCTMP、CTMP、CGP、SGP、TMP、RGP等の各種機械パルプ、DIP等の故紙又は再生パルプ、麻パルプ等の非木材パルプ繊維、合成パルプ或いは無機繊維等が適宜組み合わせられて使用できる。

なお、本発明において使用される原紙は、米坪として $20 \sim 400 \text{ g/m}^2$ 程度のものが用途、目的に合わせて適宜使用できる。

また、本発明の原紙は、その抄紙方法が、例えば抄紙 pH が 4.5 付近で行う酸性抄紙であるか、或いは炭酸カルシウム等のアルカリ性填料を主成分として含み、抄紙 pH が約 6 の弱酸性～約 9 の弱アルカリ性で行う、所謂中性抄紙であるか等については特に限定するものではなく、全ての抄紙方法によって得られた原紙を対象とする。しかしながら、本発明で用いられる合成サイズ剤は、中性抄紙によって製造される場合に、耐水性、耐薬品性等のサイズ発現効果がより一層発揮され、所望とする顕著な効果が得られるために、中性抄紙法は、とりわけより好ましい方法である。

本発明が対象とする塗被紙は、前述のようにして得られた原紙上に、塗被組成物を塗被して製造されるものであるが、具体例として、塗被組成物が顔料及び接着剤を主成分とする塗被組成物である場合の塗被組成物を得る方法について、以下に述べる。

即ち、この場合の顔料としては、通常の一般塗被紙に用いられている顔料、例えばカオリン、デ

ラミカオリン、水酸化アルミニウム、サチンホワイト、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、焼成カオリン、タルク、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ホワイターカーボン、アルミノ珪酸塩、コロイダルシリカ、ベントナイト等の鉱物質顔料やポリスチレン樹脂微粒子、尿素ホルマリン樹脂微粒子、及び微小中空粒子やその他の有機系顔料等の中から塗被紙の品質目標に応じて一種又は二種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

次に、接着剤としては、例えばカゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或いはこれらの各種重合体ラテックスをカルボキシル基等

の官能基含有単量体で変性したアルカリ溶解性或いはアルカリ非溶解性の重合体ラテックス、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、メラミン樹脂等の合成樹脂系接着剤、カチオン澱粉、酸化澱粉、酵素変性澱粉、熱化学変性澱粉等の各種澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体等の如き通常の塗被紙用接着剤の一種又は二種以上が適宜選択して使用される。なお、一般に接着剤は顔料 100 重量部に対して 2～60 重量部の範囲で配合される。

また、塗液中には用途に応じて、顔色剤、発色剤、呈色剤、粘着剤、剝離剤、磁性粉体、感光剤、導電処理剤等、更に必要に応じて消泡剤、着色剤、増感剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、分散剤、可塑剤、pH 調整剤、離型剤、流動変性剤、固化促進剤、耐水化剤等の各種助剤が適宜配合される。

更に、上記の如き材料を用いて形成される塗被組成物は、一般に固形分濃度が 20～75 重量%程度に調整され、原紙の片面又は両面に乾燥後の重量

が 2～50 g/m² 程度になるように塗被し、その水分が 3～10 重量%程度の範囲に乾燥された後、オン又はオフのスーパーキャレンダー、ソフトキャレンダー、マツスーパーキャレンダー等に通紙して加圧仕上を施すこともある。

原紙上に塗被組成物を塗被して塗被層を形成するに当たっては、該塗被組成物の一度塗りの層とするか、或いは、下塗り層及び上塗り層に分けて多層構造にするかは特に限定するものではない。勿論、多層構造の場合下塗り、上塗り層の塗被組成物が同一である必要はなく、要求される品質レベルに応じて適宜調整することも可能である。

また、塗被層を形成する方法としては、一般に公知公用の塗被装置、例えばブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、リバーシブルコーター、バーコーター、カーテンコーター、ダイスロットコーター、グラビアコーター、チャンプレックスコーター、ブラシコーター、サイズプレスコーター等の装置が適宜用いられる。これらの装置はオンマシン或いはオフマシンコー

ターの形として慣用の方法で用いられるものであって、特に限定するものではない。

かくの如き塗被紙の製造方法は、あらゆる等級及び種類の紙製品に適用ができる。例えば、パンフレット、カレンダー、週刊紙、書籍用紙、包装用紙等として利用されているグラビア用紙、キャストコート紙、アート紙、コート紙、微塗工紙等の印刷紙用塗被紙や感熱記録紙、感圧記録紙、磁気記録紙、静電記録紙、インクジェット用紙、感光紙、昇華転写受像紙、粘着紙、印画紙、ラミネート又は蒸着等の加工紙等の特殊加工紙用塗被紙等は勿論のこと、各種印刷用紙、新聞用紙、筆記用紙、フォーム用紙、PPC用紙、OCR用紙、板紙、紙管原紙、段ボール原紙等の非塗被紙にも適用可能である。特に塗被紙においては均質な塗被層が形成されるために、表面強度、平滑性が優れ、且つ白色度や印刷用紙としての光沢度、或いは情報用紙の記録感度や画質等の品質特性が優れ、顕著に所望の効果が得られるため、極めて好ましい塗被紙の製造方法である。

サイズ剤の付着量が固形分で 0.1 g/m^2 、酵素変性澱粉の量が固形分で 2 g/m^2 となるようにサイズプレスを用いて表面サイジングし、米坪が 64 g/m^2 の原紙①～④を得た。

なお、填料の平均粒子径は、セディグラフX線透過式粒度分布測定装置（島津製作所製）を用いて測定し、累積重量が50重量%に達する時の粒子径の値を平均粒子径として求めた。

実施例 2

NBKP（フリーネス=csf:470 ml）5部、LBKP（フリーネス=csf:470 ml）75部とコート紙ブロック20部を配合したパルプスラリーに、填料として平均粒子径が $4.0 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム（ソフトン-1200/備北粉化工業社製）20部を添加し、これに硫酸バンド0.5部、カチオン性タビオカ澱粉（アミロファックスT-2200/松谷化学工業社製）0.5部及びアルキルケテンダイマー（SPK-902/荒川化学社製）0.1部を攪拌しながら添加した。次に、このパルプスラリーを白水で希釈した後、アニオン性ポリアクリルアミド（バ

「実施例」

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらの範囲に限定されるものではない。なお、特に断らない限り、例中の部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

実施例 1

NBKP（フリーネス=CSF 460 mℓ）5部、LBKP（フリーネス=CSF 440 mℓ）75部とコート紙ブロック20部を配合したパルプスラリーに、対パルプ当たり填料として平均粒子径が $7.8 \mu\text{m}$ のタルクを20部添加し、さらにロジンサイズを0.3部及び硫酸バンドを3部添加した。このパルプスラリーを白水で希釈した後、pH 4.9、湿度0.9%の紙料を調製した。この紙料をツインワイヤー抄紙機を用いて抄紙し、動的濡れ値が -0.11 g の乾燥シート（原々紙）を得た。

次に、この原々紙に表-1に記載の各種合成サイズ剤A～Dを酵素（スピターゼPG/長瀬産業製）を用いて変性したタビオカ澱粉と併用して表面処理液を調製した。この処理液を用いて、合成

ーコール155/アライドコロイド社製）0.02部を添加してpH 8.0、湿度0.9%の紙料を調製した。

この紙料を長網抄紙機を用いて抄紙し、動的濡れ値が -0.05 g の原々紙を得た。

次に、この原々紙に実施例1と同様にして表面処理液を調製し、合成サイズ剤の付着量が固形分で 0.25 g/m^2 、酵素変性澱粉の量が固形分で 2 g/m^2 となるようにサイズプレスを用いて表面サイジングし、米坪が 64 g/m^2 の原紙⑤～⑦を得た。

比較例 1

実施例1において、表-1に記載の各種合成サイズ剤E～Fを酵素変性澱粉と併用して表面処理液を調製した以外は、実施例1と同様にして表面サイジングし、米坪が 64 g/m^2 の原紙⑨～⑪（但し、⑩は合成サイズ剤を使用しない）を得た。

比較例 2

実施例2において、表-1に記載の合成サイズ剤E～Fを用いて実施例2と同様にして表面処理液を調製し、合成サイズ剤の付着量が固形分で0.

25 g/m²、酵素変性澱粉の量が固形分で2 g/m²となるようにサイズプレスを用いて表面サイジングし、米坪が64 g/m²の原紙⑬～⑯(但し、⑯は合成サイズ剤を使用しない)を得た。

比較例3

実施例1において、ロジンサイズの0.3部添加を0.05部添加に代えた以外は実施例1と同様にして紙料を調製し、動的濡れ値が+0.23 gの原々紙を得た。

次に、この原々紙に表-1に記載の合成サイズ剤Aを用いて実施例1と同様にして表面処理液を調製し、合成サイズ剤の付着量が固形分で1.8 g/m²、酵素変性澱粉の量が固形分で2 g/m²となるようにサイズプレスを用いて表面サイジングし、米坪が64 g/m²の原紙⑱を得た。

かくして得られた15種類の原紙の動的濡れ値を表-1に記載した。また、これらの原紙に、以下の如くして得た塗被液を乾燥重量で片面当たり16 g/m²となるようにブレードコーターを使用して両面塗被し、乾燥後、紙の密度が1.20になるよ

うにスーパーキャレンダーで加圧処理を行い、両面印刷用塗被紙を得た。

次いで、カオリン(UW-90/EMC社製)70部、軽質炭酸カルシウム(TP-222 HS/奥多摩工業社製)30部、苛性ソーダ0.2部、ポリアクリル酸ソーダ0.2部、酸化澱粉(エースA)4部、ステレン-ブタジエンラテックス13部、シリコン系消泡剤0.05部及びステアリン酸カルシウム0.2部を添加し、攪拌混合して、固形分濃度が60%の塗被液を調製した。この塗被液を上記の各原紙にブレードコーターを用いて塗被した。

このようにして得られた15種類の印刷用塗被紙について下記の方法により測定及び品質評価を行い、得られた結果を表-2に示した。

(光沢度の測定)

JIS P8142 に準じて測定した。

(平滑度の測定)

エアマイクロ式平滑度試験器であるスムースター平滑度計(東英電子工業社製)を用いて測定した。

(白色度の測定)

JIS P8142 に準じて測定した。

(表面強度の評価)

R1印刷適性試験機(明製作所製)を用いて印刷を行い、目視評価した。

◎: ピックの発生がなく極めて良好

○: ピックの発生が殆どなく良好。

△: ピックが僅かに発生。

×: ピックが多数発生。

実施例3

NBKP(フリーネス=csf:520 ml)20部、LBKP(フリーネス=csf:520 ml)70部と上質系印刷用紙の再生パルプ10部を配合したパルプスラリーに、タルクを6部添加し、さらにロジンサイズを2部及び硫酸バンドを3部添加した。このパルプスラリーを白水で希釈した後、pH 4.5、湿度0.7%の紙料を調製した。この紙料を長網抄紙機を用いて抄紙し、動的濡れ値が-0.31 gの原々紙を得た。

次に、この原々紙に表-1に記載の各種合成サイズ剤A～Bを酸化澱粉(エースA/王子コーン

スター社製)と併用して表面処理液を調製し、合成サイズ剤の付着量が固形分で0.1 g/m²、酸化澱粉の量が固形分で2.5 g/m²となるようにサイズプレスを用いて表面サイジングし、米坪が60 g/m²の原紙⑳～㉑を得た。

実施例4

NBKP(フリーネス=csf:530 ml)20部、LBKP(フリーネス=csf:500 ml)70部と上質系印刷用紙の再生パルプ10部を配合したパルプスラリーに、重質炭酸カルシウム6部を添加し、さらに硫酸バンド0.5部、カチオン性タピオカ澱粉(アミロファックスT-2200)0.5部及びアルキルケテンゲイマー(SPK-902)0.15部を攪拌しながら添加した。次に、このパルプスラリーを白水で希釈した後、アニオン性ポリアクリルアミド(パーコール155)0.02部を添加してpH 8.0、湿度0.7%の紙料を調製した。この紙料を長網抄紙機を用いて抄紙し、動的濡れ値が-0.05 gの原々紙を得た。

次に、この原々紙に表-1に記載の合成サイズ

剤Aを用いて実施例4と同様にして表面処理液を調製し、合成サイズ剤の付着量が固形分で 0.5 g/m^2 、酸化澱粉の量が固形分で 2.5 g/m^2 となるようにサイズプレスを用いて表面サイジングし、米坪が 60 g/m^2 の原紙⑨を得た。

比較例4

実施例3において、表-1に記載の合成サイズ剤Fを酸化澱粉と併用して（或いは、合成サイズ剤を使用しないで）表面処理液を調製した以外は、実施例3と同様にして表面サイジングし、米坪が 60 g/m^2 の原紙⑨～⑪（但し、⑩は合成サイズ剤を使用しない）を得た。

比較例5

実施例4において、表-1に記載の合成サイズ剤Fを酸化澱粉と併用して表面処理液を調製した以外は、実施例4と同様にして表面サイジングし、米坪が 60 g/m^2 の原紙⑩を得た。

比較例6

実施例3において、ロジンサイズの2部添加を3部添加に代えた以外は実施例3と同様にして紙

チレンブタジエンラテックス14部及びシリコン系消泡剤0.05部を添加し、攪拌混合して、固形分濃度が53%の塗被液を調製した。

このようにして得られた7種類のキャスト塗被紙について、下記の方法により測定及び品質評価を行い、得られた結果を表-2に示した。

（ドラムピックの評価）

キャスト塗被操業時のドラムピックの発生状況を、目視評価した。

○：ドラムピックの発生が殆どない。

△：ドラムピックが僅かに発生。

×：ドラムピックが多数発生。

なお、比較例6のキャスト塗被紙はドラムピックが発生し、満足な製品が得られなかった。

（光沢度の測定）

JIS P8142 に準じてキャスト仕上げた面の光沢を測定した。

（光沢ムラの評価）

キャスト仕上げた面の光沢ムラの程度を目視評価した。

料を調製し、動的濡れ値が -0.44 g の原々紙を得た。

次に、この原々紙に合成サイズ剤を使用しないで実施例3と同様にして表面処理液を調製し、酸化澱粉の量が固形分で 2.5 g/m^2 となるようにサイズプレスを用いて表面サイジングし、米坪が 60 g/m^2 の原紙⑨を得た。

かくして得られた7種類の原紙の動的濡れ値を表-1に記載した。また、これらの原紙に、下記の如くして得た塗被液を乾燥重量で 10 g/m^2 となるように塗被し、続けてこの塗被層が湿润状態のある間に、更に該塗被層上に上記と同じ塗被液を乾燥重量で 10 g/m^2 となるように塗被し、プレスロールを通過せしめ、クロムメッキした鏡面光沢を有するキャストドラムに圧接し、乾燥後剥離して、キャスト塗被紙を得た。

（塗被液の調製）

カオリン（UW-90）90部、軽質炭酸カルシウム10部、アンモニア水0.2部、ポリアクリル酸ソーダ0.2部、15%カゼイン水溶液（固形分）12部、ス

○：光沢ムラが殆どなく優れる。

△：光沢ムラが僅かに発生。

×：光沢ムラが多発し、密着不良を起こした。

実施例5

NBKP（フリーネス=csf:440 ml）10部、LBKP（フリーネス=csf:420 ml）70部と上質系印刷故紙の再生バルブ20部を配合したバルブスラリーに、タルクを10部添加し、さらにロジンサイズを1部及び硫酸バンドを3部添加した。このバルブスラリーを白水で希釈した後、pH 4.6、湿度 0.6%の紙料を調製した。この紙料を長網抄紙機を用いて抄紙し、動的濡れ値が -0.20 g の原々紙を得た。

次に、この原々紙に表-1に記載の各種合成サイズ剤A～Bを酸化澱粉と併用して表面処理液を調製し、合成サイズ剤の付着量が固形分で 0.1 g/m^2 、酸化澱粉の量が固形分で 2 g/m^2 となるようにサイズプレスを用いて表面サイジングし、米坪が 45 g/m^2 の原紙①～④を得た。

実施例6

NBKP（フリーネス=csf:430 ml）10部、LBKP

(フリーネス=csf:430 ml) 70部と上質系印刷故紙の再生パルプ20部を配合したパルプスラリーに、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム(TP-121-6 S/奥多摩工業社製)とタルクの混合填料(混合比4:1)10部を添加し、さらに硫酸バンド0.5部、カチオン性タピオカ澱粉(アミロファックスT-2200)0.5部及びアルキルケテンダイマー(SPK-902)0.08部を攪拌しながら添加した。次に、このパルプスラリーを白水で希釈した後、アニオン性ポリアクリルアミド(パーコール155)0.02部を添加してpH8.0、湿度0.6%の紙料を調製した。この紙料を長網抄紙機を用いて抄紙し、動的濡れ値が+0.06gの原々紙を得た。

次に、この原々紙に表-1に記載の合成サイズ剤Aを用いて実施例6と同様にして表面処理液を調製し、合成サイズ剤の付着量が固形分で $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 、酸化澱粉の量が固形分で $2\text{g}/\text{m}^2$ となるようにサイズプレスを用いて表面サイジングし、米坪が $45\text{g}/\text{m}^2$ の原紙⑤を得た。

6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン

10部

メチルセルロース 5%水溶液

5部

水

40部

この組成物をサンドミルで平均粒子径が $3\mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

(2) B液調製

4,4'-イソプロピルデンジフェノール

30部

メチルセルロース 5%水溶液

5部

水

80部

この組成物をサンドミルで平均粒子径が $3\mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

(3) C液調製

1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン

20部

メチルセルロース 5%水溶液

5部

水

55部

この組成物をサンドミルで平均粒子径が $3\mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

A液 55部、B液 115部、C液 80部、15%ポリビニルアルコール水溶液80部及び炭酸カルシウ

比較例7

実施例5において、表-1に記載の合成サイズ剤Fを酸化澱粉と併用して(或いは、合成サイズ剤を使用しないで)表面処理液を調製した以外は、実施例5と同様にして表面サイジングし、米坪が $45\text{g}/\text{m}^2$ の原紙⑤~⑦(但し、⑦は合成サイズ剤を使用しない)を得た。

比較例8

実施例6において、表-1に記載の合成サイズ剤Fを酸化澱粉と併用して表面処理液を調製した以外は、実施例6と同様にして表面サイジングし、米坪が $45\text{g}/\text{m}^2$ の原紙⑤を得た。

かくして得られた6種類の原紙の動的濡れ値を表-1に記載した。また、これらの原紙に、以下の如くして得た塗被液を乾燥重量で $6\text{g}/\text{m}^2$ となるようにブレードコーターを使用して塗被乾燥し、感熱記録紙を得た。

(塗被液の調製)

(1) A液調製

3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-

ム35部を混合攪拌して感熱記録用塗被液を調製した。

このようにして得られた6種類の感熱記録紙について、下記の方法により測定及び品質評価を行い、得られた結果を表-4に示した。

(記録湿度の測定)

ファクシミリ(UF-60型/松下電送社製)で印字して得られた記録画像の発色湿度をマクベス湿度計(RD-100 R型/マクベス社製)にて測定した。

(記録画質の評価)

上記記録層表面の画質の程度を目視評価した。

◎:画質が鮮明で極めて優れる。

○:画質が鮮明で良好である。

△:画質が微かに劣っている

(カッティング適性)

記録紙の記録部と白紙部をそれぞれカッターで切断し、その時の紙粉の発生状況を目視評価した。

○:紙粉の発生が殆どなく優れる。

△：紙粉が僅かに発生してやや劣る。

×：紙粉が多数発生して劣る。

「効果」

表-2～表-4の結果から明らかなように、本発明の実施例によって得られた塗被紙は、均質な塗被層が形成されるために、特に平滑性及び表面強度に優れ、しかも、白色度や印刷用紙としての光沢度、或いは記録用紙の記録感度、画質等の品質特性の優れたものであった。

特許出願人 神崎製紙株式会社

表-1

種類	合成サイズ剤	
	組成	
A	無水マレイン酸のアンモニウム塩/C ₁₂₋₁₈ 混合α-オレフィン/ジイソブチレン	
B	無水マレイン酸のアンモニウム塩/C ₁₂₋₁₈ 混合α-オレフィン/ジイソブチレン/アクリル酸ブチル	
C	無水マレイン酸のアンモニウム塩/C ₁₂₋₁₈ 混合α-オレフィン/ジイソブチレン	
D	マレイン酸のアンモニウム塩/マレイン酸エステル/C ₁₂₋₁₈ 混合α-オレフィン/C ₁₂₋₁₈ 混合α-オレフィン	
E	無水マレイン酸のアンモニウム塩/スチレン	
F	アクリル酸のアンモニウム塩/アクリル酸エステル/スチレン	

表-2

	原紙 No.	合成サイズ剤 種類	動的溶れ値		印刷用塗被紙の品質			
			原々紙 (g)	原紙 (g)	光沢 (%)	平滑度 (cmHg)	白色度 (%)	表面 強度
実施例1	①	A	-0.11	-0.22	7.1	2.8	80.6	○
	②	B	-0.11	-0.21	7.0	2.7	80.4	○
	③	C	-0.11	-0.19	7.0	3.2	80.4	○
	④	D	-0.11	-0.20	7.2	3.0	80.5	○
実施例2	⑤	A	0.14	-0.20	7.1	2.9	80.8	●
	⑥	B	0.14	-0.22	7.1	3.0	81.0	○
	⑦	C	0.14	-0.18	7.0	3.2	80.8	○
	⑧	D	0.14	-0.21	7.1	3.1	80.9	●
比較例1	⑨	E	-0.11	-0.17	6.9	3.5	80.1	△
	⑩	F	-0.11	-0.16	6.8	3.9	80.2	△
	⑪	なし	-0.11	-0.14	6.5	5.2	79.8	△
比較例2	⑫	E	0.14	-0.14	6.9	4.0	80.5	△
	⑬	F	0.14	-0.07	6.7	4.5	80.2	△
	⑭	なし	0.14	0.11	6.5	5.0	79.9	○
比較例3	⑮	A	0.23	-0.48	7.1	3.3	80.7	×

表-3

	原紙 No.	合成サイズ剤 種類	動的溶れ値		FgMビッパ	塗被紙の品質	
			原々紙 (g)	原紙 (g)		光沢 (%)	面 光沢
実施例3	⑯	A	-0.31	-0.38	○	8.1	○
	⑰	B	-0.31	-0.40	○	8.3	○
実施例4	⑱	A	-0.05	-0.37	○	8.2	○
比較例4	⑲	F	-0.31	-0.35	△	7.9	△
	⑳	なし	-0.31	-0.33	△	7.5	×
比較例5	㉑	F	-0.05	-0.21	△	7.5	△
比較例6	㉒	なし	-0.44	-0.47	×	-	-

表-4

	原紙 No.	合成サイズ剤 種類	動的溶れ値		感熱記録紙の品質		
			原々紙 (g)	原紙 (g)	記録 感度	記録 画質	オフセット 適性
実施例5	㉓	A	-0.20	-0.32	1.29	●	○
	㉔	B	-0.20	-0.35	1.26	○	○
実施例6	㉕	A	0.06	-0.29	1.27	○	○
比較例7	㉖	F	-0.20	-0.27	1.20	△	△
	㉗	なし	-0.20	-0.23	1.05	△	△
比較例8	㉘	F	0.06	-0.08	1.16	△	△